

POWERED BY **Dialog**

NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE**Publication Number:** 2003-078214 (JP 2003078214 A) , March 14, 2003**Inventors:**

- YAMAGUCHI ATSUSHI
- KURAMOTO MASARU
- NIDOU MASAACKI

Applicants

- NEC CORP

Application Number: 2002-245269 (JP 2002245269)**Application Number:** 2000-085198**Application Number:** JP 200085198 , March 24, 2000**International Class:**

- H01S-005/343

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nitride semiconductor light emitting device which is markedly improved in device life when it operates at high temperatures while outputting a high power and furthermore improved in long-term service life. SOLUTION: A nitride semiconductor light emitting device is equipped with an active layer 110 of quantum well structure composed of laminated well layers and barrier layers. The active layer 110 is equipped with a high- dislocation density region 116 and a low-dislocation density region 104 which are different from one another in dislocation density. The low-dislocation density region 104 is lower in dislocation density than the high-dislocation density region 116. Furthermore, at least a current injection region is provided to a part of the low-dislocation density region 104, and the impurity concentration of the active layer is below 10^{18} cm⁻³. COPYRIGHT: (C)2003,JPO

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 7584371

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-78214

(P2003-78214A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 S 5/343

識別記号

6 1 0

F I

H 0 1 S 5/343

テームコード^{*}(参考)

6 1 0 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-245269(P2002-245269)
(62)分割の表示 特願2000-85198(P2000-85198)の分割
(22)出願日 平成12年3月24日(2000.3.24)

(71)出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72)発明者 山口 敦史
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
(72)発明者 倉本 大
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
(74)代理人 100082935
弁理士 京本 直樹 (外2名)

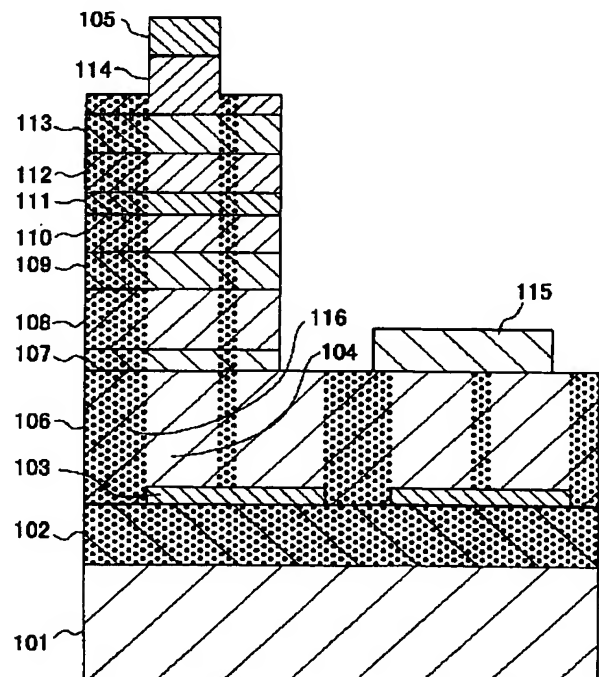
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物半導体発光素子

(57)【要約】

【課題】 窒化物半導体発光素子において、高温・高出力動作での素子寿命を飛躍的に改善し、さらに長時間の素子寿命を実現すること。

【解決手段】 井戸層と障壁層とが積層されてなる量子井戸構造の活性層110を有する窒化物半導体発光素子であって、前記活性層は、互いに転位密度が異なる高転位密度領域116と低転位密度領域104とを有し、前記低転位密度領域は、前記高転位密度領域より転位密度が低いと共に少なくとも一部に電流注入領域が形成され、前記活性層の不純物濃度が 10^{18}cm^{-3} 未満である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 井戸層と障壁層とが積層されてなる量子井戸構造の活性層を有する窒化物半導体発光素子であって、

前記活性層は、互いに転位密度が異なる高転位密度領域と低転位密度領域とを有し、

前記低転位密度領域は、前記高転位密度領域より転位密度が低いと共に少なくとも一部に電流注入領域が形成され、

前記高転位密度領域は、前記電流注入領域から離れた位置に位置しており、

前記活性層の不純物濃度が 10^{18} cm^{-3} 未満であることを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、青紫色半導体レーザ等の窒化物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化物半導体は青紫色レーザ素子の材料としてたいへん有望であり、中村他が Jpn. J. Appl. Phys. vol. 36 (1997), pp. L1568-1571 で報告しているように、既に室温において 2mW 出力で 1 万時間以上の連続発振寿命が報告されている。図 4 にそのレーザの断面構造図を示す。一般に、レーザ素子の寿命を長くするためには転位密度を低減することが不可欠であり、図 4 のレーザ素子においては、サファイア基板 101 上の GaN 膜 102 上に、ストライプ状の SiO₂ 膜（マスク）103 を形成し、その上に GaN を成長することによって選択成長させ、マスク上に横方向成長した低転位密度の GaN を形成し、その低転位密度領域 104 の上に p 電極 105 が形成されるようにレーザ素子を作製している。

【0003】 中村他による上記の方法によって作製された GaN 基板は ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth GaN) 基板と呼ばれており、SiO₂ マスクの無い部分（窓領域）の上部では、サファイア基板上 GaN 膜の高密度の貫通転位がそのまま引き継がれて膜が成長するために、高い (10^{12} m^{-2} 以上) 転位密度となっているが、SiO₂ マスクの上部ではマスクによって転位の伝播がさえぎられるために、低い (10^{11} m^{-2} 未満) 転位密度が実現している。ただし、SiO₂ マスクの中心付近では両側の窓領域から横方向成長してきた GaN がぶつかるため、転位が新たに発生し高い転位密度となっている。

【0004】 そして、低転位領域（SiO₂ マスク上で中心から離れた部分：図中でドット模様を付していない領域）104 の上部に p 電極 105 が形成されるようにレーザ素子を作製すると、活性層内の低転位密度領域に電流が注入されるため、転位に起因した素子の劣化が起こりにくくなり、素子の寿命が長くなると考えられる。

【0005】 図 4 のレーザ素子は、Si ドープ n 型 GaN-ELG 基板 106 上に Si ドープ n 型 In_{0.1}Ga_{0.9}N 層 107、

0 周期の Si ドープ n 型 GaN 層（厚さ 2.5nm）とアンドープ Al_{0.14}Ga_{0.86}N 層（厚さ 2.5nm）からなる n 型クラッド層 108、Si ドープ n 型 GaN（厚さ 0.1 μm ）からなる n 型光閉じ込め層 109、Si ドープ n 型 In_{0.15}Ga_{0.85}N 量子井戸層（厚さ 3.5nm）と Si ドープ n 型 In_{0.02}Ga_{0.98}N 障壁層（厚さ 10.5nm）からなる多重量子井戸活性層 210、Mg ドープ p 型 Al_{0.2}Ga_{0.8}N キャップ層（厚さ 20nm）111、Mg ドープ p 型 GaN（厚さ 0.1 μm ）からなる p 型光閉じ込め層 112、120 周期の Mg ドープ p 型 GaN 層（厚さ 2.5nm）とアンドープ Al_{0.14}Ga_{0.86}N 層（厚さ 2.5nm）からなる p 型クラッド層 113、Mg ドープ p 型 GaN（厚さ 0.05 μm ）からなる p 型コンタクト層 114 を順に成長した後に、ドライエッチングなどにより図 4 に示すようなリッジ構造を形成し、最後に Ni と Au からなる p 電極 105 と Ti と Al からなる n 電極 115 を蒸着して作製されている。

【0006】 上記のマスクを用いる方法の他に、転位密度の低い領域を作製する方法として、中村他が応用物理第 6 8 巻第 7 号 pp. 793-796 に記述しているように、サファイア基板上 GaN 膜をドライエッチングしてストライプ状に GaN 膜を残し、その上に GaN 再成長を行うことによって側面成長を利用して平坦な膜を形成する方法（以下マスクレス ELOG と呼ぶ）もある。この方法では残されたストライプ状 GaN の上部では GaN 膜の貫通転位が引き継がれて高転位密度となるが、GaN をエッチングしサファイアが露出した領域の上部では低転位密度となる。そしてこの低転位密度領域にレーザ素子を形成することによって長い素子寿命が得られている。

【0007】 一方、発明者らは Jpn. J. Appl. Phys. vol. 36 (1997), pp. L899-902 あるいは NEC Research and Development vol. 41 (2000) No. 1 pp. 74-85 で述べているように、FIELO (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) と呼ばれる方法によって基板あるいは活性層全面にわたって転位密度を低くすることに成功している。FIELO においては、ELOG と同様にサファイア基板上の GaN 膜上に、ストライプ状の SiO₂ 膜（マスク）を形成するが、ハイドライド気相成長によって選択成長させることによって貫通転位を曲げることができ、ELOG のように転位密度の高い領域は生じず、基板全面にわたって転位密度を低くできる。

【0008】 以上述べたように、低転位密度の GaN を作製する技術の進展に伴って、400-450nm 程度の波長領域で発振する青紫色窒化物半導体レーザの素子寿命は飛躍的に改善されてきた。一方、閾値電流密度などのレーザ素子特性そのものを改善する技術として活性層への Si 不純物の添加が挙げられる。長濱他が特開平 10-12969 号公報に記載しているように、活性層に Si 不純物（あるいは Mg などの他の不純物）を 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} の濃度で添加することにより、レーザの閾値は改善される。

【0009】 秩父他は、Applied Physics Letter 73 (1998), pp. 496-498. や Proc. of the 2nd Int. Symp. on B

lue Laser and Light Emitting Diodes, (1998), p. 38 1.において、活性層にSi不純物を添加することによる閾値低減のメカニズムについて述べており、不純物添加によるピエゾ電界遮蔽効果、量子井戸構造の平坦性改善など複数の可能性を挙げている。このように不純物添加によるレーザ特性改善のメカニズムはまだ完全に解明されたわけではないが、この不純物添加によるレーザ特性改善は広く業界に認知されており、近年作製されている窒化物半導体レーザにおいては活性層にSi不純物を添加するのが常識となっている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の窒化物半導体レーザ素子においても、応用上の観点から十分な素子の信頼性が実現しているとは言いがたい。400-450nm程度の波長領域で発振する窒化物半導体レーザをDVDなどの光ディスクに用いるためには、書き込み用も考慮に入れると、70℃において、30mW出力で500時間以上の素子寿命が必要である。それにもかかわらず、中村他がJSAP International No.1 pp.5-17(2000)に述べているように、これまでのところ、60℃において

【0011】本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、高温・高出力動作での素子寿命を飛躍的に改善し、さらに長時間の素子寿命を実現することができる窒化物半導体発光素子を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、窒化物半導体レーザの製造技術について研究を行ってきた結果、*

Si不純物添加量	アンダー	1×10 ¹⁸ cm ⁻³		5×10 ¹⁸ cm ⁻³	
		閾値	劣化状況	閾値	劣化状況
FIELO基板上素子	20MA/m ²	劣化なし	22MA/m ²	劣化なし	24MA/m ²
ELOG基板上素子	23MA/m ²	劣化なし	24MA/m ²	劣化なし	23MA/m ²

【0016】初期閾値電流密度は6種類の試料で大きな差は見られず、FIELO上の素子ではアンダーおよび1×10¹⁸cm⁻³のドーピングで若干閾値が下がる傾向が見られている。すなわち、Si不純物濃度が10¹⁹cm⁻³レベルまでは至っていないものの、閾値に大きなSi不純物濃度依存性はなく、かつ、少なくともFIELO上においてはバラツキの範囲の可能性はあるもののSi不純物を添加しない方が閾値が低くなるという傾向が得られた。そして、素子の劣化に関しては、ELOG上の5×10¹⁸cm⁻³ドーピングの素子においてのみ若干の電圧上昇(劣化)が見られた。

【0017】上記の実験結果から、高温・高出力動作での素子の劣化には、高転位密度領域の有無とSi不純物濃度の両方が関係していると考えられる。すなわち、基板全面にわたって転位密度が低減されているFIELO上の素子では劣化が起こりにくい、電流注入する領域は低転位密度領域であってもペレット内に高転位密度領域が存在するELOG上素子の場合には劣化が起こりやすいと考え

* FIELO-GaN基板上に作製した窒化物半導体レーザ素子において活性層に不純物を添加しなくても閾値の低いものができること等を見出し、さらに、それらの素子の寿命が長いという兆候も得ることができた。

【0013】本発明者らは、ペレット(1チップにおける一つの半導体レーザ素子)の転位密度分布や活性層不純物濃度とレーザ素子の閾値、素子寿命との関連をさらに詳しく調べるため、FIELO基板上とELOG基板上とに同時成長によりレーザ構造を成長し、レーザ素子を作製した。そして、活性層量子井戸に添加するSi不純物濃度について、アンダー、1×10¹⁸cm⁻³、5×10¹⁸cm⁻³の3種類のものを作製した。

【0014】上記レーザ素子の構造は、後述する第1実施形態で述べるものと同一である。ここで用いたELOG基板においては、マスク幅20μm、窓部5μmのSiO₂マスクパターンを用いており、マスク幅が通常のELOG(マスク幅は通常10μm程度以下)に比べてかなり広い。このようにマスク幅が広い場合、横方向成長で広い領域のSiO₂マスクを埋め込まなければならないので、平坦な膜を作製するのがあまり容易ではないが、転位密度の低い領域の面積を大きくすることができる。ここでは、平坦に埋め込むために成長条件(III族原料とV族原料の流量比)の最適化を行った上で、従来より幅広いマスク幅のELOGを実現した。

【0015】表1に、これらから作製した数個のレーザ素子の初期閾値電流密度の平均値および70℃、30mWで100時間APC動作した後の素子劣化状況を示す。

【表1】

られる。さらに、高転位密度領域がペレット内に存在する場合においても、活性層に添加されている不純物濃度が小さい場合には劣化は起こりにくいと考えられる。

【0018】これらの現象のメカニズムは次のように推測される。高温・高出力動作では、素子には大きな電流が流れ、発熱も大きく、発生する光の強度も高い。この熱や光のエネルギーにより、電流の流れしていない部分の転位が増殖しながら活性層領域(電流の流れている部分)にまで移動してきて素子を劣化させる可能性が考えられる。そして、活性層への不純物添加の有無が転位の増殖や運動に影響を与える理由としては、不純物添加によって結晶に局所的な歪みが導入されて転位が増殖したり動きやすくなる効果や不純物準位によるレーザ光吸収による発熱が転位の増殖や運動を促進する効果などが考えられる。

【0019】このような素子の劣化を防ぐには素子内のすべての領域で転位密度を低くすることが最も望まし

い。FIELO基板を用いれば基板面内のすべての領域が低転位密度になるが、FIELO基板を作製するためには、MOVPE成長装置だけでなく、ハイドライドVPE成長装置も用意する必要があり、現状ではコストが高くなる。将来、FIELO基板の大量生産ができるようになればこのコストの問題は解決される見通しであるが、現状ではELOGやマスクレスELOGによるGaN基板を利用する方がコスト面で有利である。

【0020】ELOGやマスクレスELOGによるGaN基板を用いたレーザ素子において、高温・高出力動作寿命を改善するために次の2つの方法が考えられる。1つは、ELOG作製時のSiO₂マスク幅もしくはマスクレスELOG作製時のサファイア露出領域の幅を十分広くして高転位密度領域の影響を少なくする方法である。もう1つは、活性層の不純物濃度を低くして高転位密度領域から低転位密度領域への転位の増殖と移動を抑制する方法である。

【0021】前者の方法では、横方向成長で埋め込むべき領域の面積が大きくなるので、埋め込むのに必要な成長時間が長くなり、しかも、平坦な膜を作製するのが難しくなる。しかしながら、横方向成長しやすい成長条件（例えばTMG流量を1分あたり1μmol以下にする）を用いれば30μm程度のマスク幅（あるいはサファイア露出領域幅）でも平坦な膜で埋め込むことが可能である。

【0022】後者の方法は、Si不純物を添加した方が閾値電流密度が低くなるという従来の窒化物半導体レーザ素子の常識と反する方向性であるが、前述のように少なくとも発明者らが実験した範囲ではSi不純物濃度による閾値電流密度の大きな変化は見られなかった。これはFIELO基板での結果が如実に物語るように発明者らが作製した活性層（電流注入領域）の転位密度が低く欠陥が少ないことが関係していると推測している。

【0023】転位では転位芯を通してのキャリアの非放射再結合が起こると考えられるが、これを軽減するには活性層の不純物濃度を増大してキャリア拡散長を短くすることで、転位芯へのキャリアの流入を押さえることが有効と考えられる。しかし、一方で不純物濃度を10¹⁹ cm⁻³以上にするとオージェ再結合と呼ばれる非放射再結合が盛んになることは多くの半導体で報告されている。

【0024】従来、不純物濃度を高める必要があったのは活性層での転位密度が高く、この転位芯での非放射再結合を防ぐためであったと考えられる。一方、転位密度を大幅に低減した領域に電流を注入するレーザにあっては転位芯での非放射再結合よりはオージェ再結合を軽減することが重要であることを実験結果は示していると考えられる。

【0025】なお、活性層が量子井戸構造ではなく厚さ10nm以上の単層膜の場合にはSi不純物濃度を10¹⁸ cm⁻³より小さくしても長寿命化は量子井戸構造の場合ほどには顕著ではなかった。しかし、たとえ活性層がInGaN単層膜であっても量子井戸構造としての効果（状態密度の立

ち上がりが急峻になるために光学利得が増加し、しきい値が下がり温度特性も向上する）が現れる活性層厚が10nm未満（単一量子井戸構造）の場合には不純物濃度を10¹⁸ cm⁻³より小さくすると量子井戸活性層の場合と同様に長寿命化は顕著であった。

【0026】厚さ10nm以上の単層膜活性層で長寿命化効果が顕著でない理由の一つとしては、厚い活性層では不純物濃度を低減するとその直列抵抗が増加し発熱量が大きくなり、不純物を添加量が小さくても転位の増殖と移動が容易に起こってしまうことが考えられる。また、発熱量とは別に量子井戸構造の場合に不純物濃度を大きいと寿命が短くなる理由としては厚い単層膜活性層の場合に較べて活性層体積に占める界面の割合が著しく増加し、これら界面での不純物の偏析が起こり、界面再結合速度の増大をもたらすのみならず、転位の増殖や移動を増長させるためだと考えられる。

【0027】したがって、本発明は、上記知見に基づいた技術であり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、本発明の窒化物半導体発光素子では、井戸層と障壁層とが積層されてなる量子井戸構造の活性層を有する窒化物半導体発光素子であって、前記活性層は、互いに転位密度が異なる高転位密度領域と低転位密度領域とを有し、前記低転位密度領域は、前記高転位密度領域より転位密度が低いと共に少なくとも一部に電流注入領域が形成され、前記活性層の不純物濃度が10¹⁸ cm⁻³未満であることを特徴とする。

【0028】この窒化物半導体発光素子では、低転位密度領域の少なくとも一部に電流注入領域が形成され、量子井戸構造の活性層の不純物濃度が10¹⁸ cm⁻³未満であるので、活性層における不純物濃度が低くオージェ再結合が軽減されると共に、高転位密度領域から低転位密度領域の電流注入領域への転位の増殖と移動を抑制することができ、高温・高出力動作での素子寿命を飛躍的に長くすることができる。

【0029】また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記低転位密度領域が前記高転位密度領域の転位密度の10分の1以下の転位密度である場合に好適である。また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記電流注入領域の平均転位密度が活性層全領域の平均転位密度の10分の1以下である場合に好適である。

【0030】さらに、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記高転位密度領域が、少なくとも一部の転位密度が10¹² m⁻²以上であり、前記低転位密度領域の電流注入領域の平均転位密度が、10¹¹ m⁻²未満である場合に好適である。また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記活性層が、全領域の平均転位密度が10¹² m⁻²以上であり、かつ、前記低転位密度領域の電流注入領域の平均転位密度が10¹¹ m⁻²未満である場合に好適である。

【0031】これらの窒化物半導体発光素子では、少なくとも活性層内における電流が注入される領域の転位密

度が、他の領域の高転位密度領域の $1/10$ 以下であり、活性層の不純物濃度が 10^{18} cm^{-3} 未満であることによる効果（高転位密度領域からの転位の移動・増殖の抑制）が顕著に得られる。

【0032】また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記活性層が、前記電流注入領域の平均転位密度が 10^{11} m^{-2} 未満であり、かつ、電流注入領域から $5 \mu\text{m}$ 以内の領域の平均転位密度が 10^{12} m^{-2} 以上である場合に好適である。また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記活性層上には、他の半導体層を介して電流注入電極が形成され、前記活性層が、前記電流注入電極の直下の領域の平均転位密度が 10^{11} m^{-2} 未満であり、かつ、前記領域から $5 \mu\text{m}$ 以内の領域の平均転位密度が 10^{12} m^{-2} 以上である場合に好適である。

【0033】また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記活性層が、前記電流注入領域の平均転位密度が電流注入領域から $5 \mu\text{m}$ 以内の領域の平均転位密度の 10 分の 1 以下である場合に好適である。また、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記活性層上には、他の半導体層を介して電流注入電極が形成され、前記活性層が、前記電流注入電極の直下の領域の平均転位密度が前記領域から $5 \mu\text{m}$ 以内の領域の平均転位密度の 10 分の 1 以下である場合に好適である。

【0034】これらの窒化物半導体発光素子では、電流が注入される領域より 10 倍以上の転位密度を有する領域が、電流が注入される領域の $5 \mu\text{m}$ 以内に存在しており、この場合、活性層の不純物濃度が 10^{18} cm^{-3} 未満であることによる効果（高転位密度領域からの転位の移動・増殖の抑制）が特に顕著に得られる。

【0035】また、本発明の窒化物半導体発光素子は、窒化物半導体が露出した基板表面にパターンニングされたマスク材料を形成した後に窒化物を選択成長させて作製されることが好ましい。すなわち、この窒化物半導体発光素子では、いわゆるELOG基板に作製されるので、いわゆるFIEL基板に比べて低コストで作製することができる。

【0036】また、本発明の窒化物半導体発光素子は、窒化物半導体層が形成された基板表面をエッチングにより加工して部分的に窒化物半導体層を除去した後に窒化物を成長させて作製されることが好ましい。すなわち、この窒化物半導体発光素子では、いわゆるマスクレスELOG基板に作製されるので、いわゆるFIEL基板に比べて低コストで作製することができる。

【0037】本発明の窒化物半導体発光素子は、井戸層と障壁層とが積層されてなる量子井戸構造の活性層を有する窒化物半導体発光素子であって、窒化物半導体が露出した基板表面にパターンニングされたマスク材料を形成した後に窒化物を選択成長させて作製され、前記マスク材料が、マスク幅 $25 \mu\text{m}$ 以上でパターンニングされていることを特徴とする。この窒化物半導体発光素子では、い

わゆるELOG基板に作製される場合において、マスク材料がマスク幅 $25 \mu\text{m}$ 以上でパターンニングされているので、高温・高出力で高信頼性が得られる十分に広い低転位密度領域が確保され、高転位密度領域からの影響が大幅に抑制される。

【0038】本発明の窒化物半導体発光素子は、井戸層と障壁層とが積層されてなる量子井戸構造の活性層を有する窒化物半導体発光素子であって、窒化物半導体層が形成された基板表面をエッチングにより加工して部分的に窒化物半導体層を除去した後に窒化物を成長させて作製され、前記エッチングによる加工が、幅 $25 \mu\text{m}$ 以上の領域に施されていることを特徴とする。この窒化物半導体発光素子では、いわゆるマスクレスELOG基板に作製される場合において、エッチングによる加工が幅 $25 \mu\text{m}$ 以上の領域に施されているので、高温・高出力で高信頼性が得られる十分に広い低転位密度領域が確保され、高転位密度領域からの影響が大幅に抑制される。

【0039】なお、本発明の窒化物半導体発光素子は、前記活性層に添加した不純物が Si であることが好ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の第1実施形態について、図1を参照しながら説明する。図1は、第1実施形態における窒化物半導体レーザ素子の断面構造図である。

【0041】第1実施形態における半導体レーザ素子の構造を、その製造工程と共に説明する。まず、サファイア基板101上にGaN膜102をMOCVDにより成長する。その後、GaN膜102上に、ストライプ状の SiO_2 膜（マスク）103を $[1, -1, 0, 0]$ 方向に形成し、その上に Si を添加したn型GaNをMOCVD成長することによって選択成長させ、マスク上に横方向成長した低転位密度のGaNを形成し、n型GaN-ELOG基板106を作製する。この際、比較のために、 SiO_2 膜のマスク幅を $10 \mu\text{m}$ にした基板と該マスク幅を $25 \mu\text{m}$ にした基板の両方を用意した。

【0042】この基板上にさらに引き続き、 Si ドープn型 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層107、120周期の Si ドープn型GaN層（厚さ 2.5nm ）とアンドープ $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層（厚さ 2.5nm ）からなるn型クラッド層108、 Si ドープn型GaN（厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）からなるn型光閉じ込め層109、アンドープ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 量子井戸層（厚さ 3.5nm ）とアンドープ $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 障壁層（厚さ 10.5nm ）からなる多重量子井戸活性層110、 Mg ドープp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ キャップ層（厚さ 20nm ）111、 Mg ドープp型GaN（厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）からなるp型光閉じ込め層112、120周期の Mg ドープp型GaN層（厚さ 2.5nm ）とアンドープ $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 層（厚さ 2.5nm ）からなるp型クラッド層113、 Mg ドープp型GaN（厚さ $0.05 \mu\text{m}$ ）からなるp型コンタクト層114を順に成長した後に、ドライエッチングなどにより図1に示すようなリッジ構造を形成し、最後に Ni と Au からなる

p電極105とTiとAlからなるn電極115を蒸着により、図1に示す半導体レーザ素子が作製される。

【0043】なお、比較のために、活性層の障壁層及び量子井戸層にSi不純物を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加したレーザ素子及び活性層にSi不純物を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加したレーザ素子も作製した。これらのレーザ素子に対し、透過電子顕微鏡によって転位を観察したところ、すべての素子に対して前述の高転位密度領域116と低転位密度領域104とがはっきりと観察され、転位密度は高転位密度領域116で $5 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 程度、低転位密度領域104で $2 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ 程度であった。このように、本実施形態では、高転位密度領域116と低転位密度領域104とが活性層の層方向に形成され、活性層の面内で転位密度が大きく変化している。

【0044】転位密度の測定は透過電子顕微鏡による観察で調べることができるが、より簡便にはエッチピット密度で調べることができる。窒化物半導体では、リン酸と硫酸の混合液を200℃程度に加熱し、その溶液に試料 *

Si不純物添加量	アンドープ		$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$		$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	
	閾値	劣化状況	閾値	劣化状況	閾値	劣化状況
ELOG基板上素子 (マスク幅10 μm)	22MA/ m^2	劣化なし	24MA/ m^2	劣化なし	23MA/ m^2	発振停止
ELOG基板上素子 (マスク幅25 μm)	24MA/ m^2	劣化なし	23MA/ m^2	劣化なし	23MA/ m^2	劣化なし

【0047】初期閾値電流密度は6つの素子でほとんど差が見られないが、素子劣化については、SiO₂マスク幅が10 μm であり、かつ、活性層にSi不純物を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加した素子において、著しい劣化が見られ、100時間動作終了前に発振が止まってしまった。それ以外の5つの試料についてはほとんど劣化は見られなかった。また、劣化した素子について、透過型電子顕微鏡によって転位を観察したところ、高転位密度領域から低転位密度領域に転位が移動し増殖しているのが観察された。

【0048】この試料において、高転位密度領域は、動作試験前には、電流を注入する活性層領域から3 μm 程度離れた位置にあったが、動作試験後に高転位密度領域は活性層（電流注入する領域）まで進出していた。これに対し、活性層に不純物を添加していない素子では、転位の分布は動作試験前と全く変わらない状況であった。また、SiO₂マスク幅が25 μm であり、かつ、活性層にSi不純物を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加した素子においては、高転位密度領域116から低転位密度領域104に転位が移動し増殖しているのが観察されたが、高転位密度領域116の進出は5 μm 程度の距離にとどまっており活性層（電流注入する領域）まで進出してはいなかった。

【0049】このように、本実施形態では、高転位密度領域116が活性層（電流注入する領域）から5 μm 以内の近傍に存在している場合であっても、不純物濃度が低い（ 10^{18} cm^{-3} 未満）ことによる効果が顕著に得られて、転位の移動及び増殖を抑制することができる。また、従来から行われてきた活性層へのSi不純物添加を行わない

*を1時間程度浸すことによりエッチピットが形成される。基本的にはエッチピットは転位の存在するところに形成されるので、エッチピット密度は転位密度にほぼ対応する。

【0045】転位（エッチピット）密度が低い場合には、広い面積で転位（エッチピット）数を数えなければ精度の良い密度の測定はできない。例えば、転位密度 10^{11} m^{-2} 程度の場合には少なくとも 10^{-10} m^2 程度の面積での測定が必要である。この面積は10 μm 角四方に対応するが、ELOG基板上成長膜ではストライプに垂直な方向に転位密度が大きく空間変化するため、測定は「ストライプ方向100 μm 」×「ストライプに垂直方向1 μm 」の長方形領域で行う必要がある。

【0046】SiO₂マスク幅またはSi不純物濃度の異なるこれら6つの素子における初期閾値電流密度および70℃、30mWで100時間APC動作した後の素子劣化状況を表2に示す。

【表2】

こと、もしくは、SiO₂マスク幅を十分広くすること（25 μm 以上）により、高転位密度領域116から低転位密度領域104への転位の移動・増殖が抑制され、高温・高出力でのレーザ素子寿命が飛躍的に改善される。

【0050】なお、本実施形態における素子長寿命効果を示すために、比較として高転位密度領域及び低転位密度領域の転位密度を様々に変化させたものを作製し、それぞれについて高温・高出力動作での素子劣化試験を行った。なお、転位密度は選択成長の成長条件を変えることによってある程度制御できる。

【0051】その結果、本実施形態では、高転位密度領域と低転位密度領域とで転位密度が10倍以上異なっている場合であっても、Si不純物を添加しないことによる長寿命化現象が顕著に生じ、素子の劣化が抑制されることが確認された。高転位密度領域からの転位の移動・増殖により素子の劣化が起こっていることを考えると、転位密度の空間分布（例えば、活性層の面内における転位密度の変化）があまり大きくない場合には効果は小さいはずなのでこの結果は当然と言え、実際に転位密度が空間的に一様なレーザ素子では不純物を添加しないことによる長寿命化効果は全く見られなかった。

【0052】また、ここで述べた活性層への不純物添加とは、量子井戸層または障壁層いずれか一方または両者への不純物添加のことを指しており、活性層内のすべての層をアンドープにするか、もしくは、Si不純物添加量を 10^{18} cm^{-3} より小さくすることによって初めて素子の長寿命化が実現される。

【0053】また、活性層を量子井戸構造ではなくInGa N単層膜にした場合の実験を行った結果、InGa N単層膜の厚さが10nm以上の場合にはSi不純物濃度を 10^{18} cm^{-3} より小さくしても長寿命化は量子井戸構造の場合ほどには顕著ではなかった。しかし、たとえ活性層がInGa N単層膜であっても量子井戸構造としての効果が現れる活性層厚が10nm未満（単一量子井戸構造）の場合にはSi不純物濃度を 10^{18} cm^{-3} より小さくすると量子井戸活性層の場合と同様に長寿命化が顕著にあらわれた。

【0054】このように、厚さ10nm以上のInGa N単層膜活性層で長寿命化効果が顕著でない理由の一つとしては、前記したように厚い活性層では発熱量が大きいためにSi不純物を添加しない活性層においても転位の増殖と移動が容易に起こってしまうことが考えられる。また、これも前記したことだが発熱量とは別に量子井戸構造の場合にSi不純物濃度を大きいと寿命が短くなる理由としては厚い単層膜活性層の場合に比べて活性層体積に占める界面の割合が著しく増加し、これら界面での不純物の偏析が起こり、界面再結合速度の増大などをもたらしたり、転位の増殖や移動を増大させるためだと考える。

【0055】また、長濱他が特開平10-12969号公報で記載しているように、MgなどのSi以外の不純物を添加することによりレーザ素子の閾値を低減することも行われているが、このようなレーザ素子においても不純物を添加しないことにより、高温・高出力レーザ素子寿命が大幅に改善されると考えられる。実際に我々は、活性層にMg不純物を添加したレーザ素子と添加しないレーザ素子で70℃、30mWでの素子劣化を比較した結果、不純物添加しない素子より添加した素子の方が劣化が顕著であった。

【0056】次に、本発明の第2実施形態について、図2を参照しながら説明する。図2は、第2実施形態における窒化物半導体レーザ素子の断面構造図である。

【0057】第2実施形態の半導体レーザ素子の構造を、その製造工程と共に説明する。まず、サファイア基板101上にGa N膜をMOCVDにより成長する。その上にストライプ状のSiO₂マスクを形成し、ドライエッチングにより窓部のGa Nをサファイアまでエッチングした。次にSiO₂マスクを除去し、できたストライプ状Ga N 301上にMOCVDによりSiを添加したn型Ga N 302を再成長させる。

* 40 【表3】

Si不純物添加量	アンドープ		1×10 ¹⁸ cm ⁻³		5×10 ¹⁸ cm ⁻³	
	閾値	劣化状況	閾値	劣化状況	閾値	劣化状況
マスクレスELOG基板上素子 (サファイア露出領域幅10μm)	24MA/m ²	劣化なし	22MA/m ²	劣化なし	22MA/m ²	劣化なし
マスクレスELOG基板上素子 (サファイア露出領域幅25μm)	23MA/m ²	劣化なし	24MA/m ²	劣化なし	23MA/m ²	劣化なし

【0062】初期閾値電流密度は6つの素子でほとんど差が見られないが、素子劣化については、サファイア露出領域幅が10 μm であり、かつ、活性層にSi不純物を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加した素子において、著しい劣化が見られ、100時間動作終了前に発振を停止してしまった。それ以

* 【0058】ある程度の時間成長すると、側面方向からのGa Nがつながり平坦なGa N膜ができる。ストライプ状Ga Nの上部では高密度の貫通転位がそのまま引き継がれるため高転位密度領域（図中でドット模様を付していない領域）116ができるが、側面成長により形成されたGa Nが低転位密度領域104となる。また、左右から横方向成長してきたGa Nがぶつかる領域には新たに転位が発生し高い転位密度となっている。

【0059】比較のために、サファイア露出領域幅を10 μm にした基板と該幅を25 μm にした基板との両方を用意した。この基板の上に、Siドープn型In_{0.1}Ga_{0.9}N層107、120周期のSiドープn型Ga N層（厚さ2.5nm）とアンドープAl_{0.14}Ga_{0.86}N層（厚さ2.5nm）からなるn型クラッド層108、Siドープn型Ga N（厚さ0.1 μm ）からなるn型光閉じ込め層109、アンドープIn_{0.15}Ga_{0.85}N量子井戸層（厚さ3.5nm）とアンドープIn_{0.02}Ga_{0.98}N障壁層（厚さ10.5nm）からなる多重量子井戸活性層110、Mgドープp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nキャップ層（厚さ20nm）111、Mgドープp型Ga N（厚さ0.1 μm ）からなるp型光閉じ込め層112、120周期のMgドープp型Ga N層（厚さ2.5nm）とアンドープAl_{0.14}Ga_{0.86}N層（厚さ2.5nm）からなるp型クラッド層113、Mgドープp型Ga N（厚さ0.05 μm ）からなるp型コンタクト層114を順に成長した後に、ドライエッチングなどにより図2に示すようなリッジ構造を形成し、最後にNiとAuからなるp電極105とTiとAlからなるn電極115を蒸着により、図2に示す半導体レーザ素子が作製される。

【0060】比較のために、活性層の障壁層及び量子井戸層にSi不純物を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加したレーザ素子及び活性層にSi不純物を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加したレーザ素子も作製した。これらのレーザ素子に対し、透過電子顕微鏡によって転位を観察したところ、すべての素子に対して前述の高転位密度領域と低転位密度領域とがはっきりと観察され、転位密度は高転位密度領域で $5 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 程度、低転位密度領域で $2 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ 程度であった。

【0061】SiO₂マスク幅またはSi不純物濃度の異なるこれら6つの素子における初期閾値電流密度および70℃、30mWで100時間APC動作した後の素子劣化状況を表3に示す。

外の5つの試料についてはほとんど劣化は見られなかった。

【0063】また、劣化した素子について、透過型電子顕微鏡によって転位を観察したところ、高転位密度領域から低転位密度領域に転位が移動し増殖しているのが観

察された。この試料において、高転位密度領域は、動作試験前には、電流を注入する活性層領域から $3\mu\text{m}$ 程度離れた位置にあったが、動作試験後に高転位密度領域は活性層（電流注入する領域）まで進出していた。

【0064】これに対し、活性層に不純物を添加していない素子では、転位の分布は動作試験前と全く変わらない状況であった。また、サファイア露出領域幅が $25\mu\text{m}$ であり、かつ、活性層にSi不純物を $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 添加した素子においては、高転位密度領域116から低転位密度領域104に転位が移動し増殖しているのが観察されたが、高転位密度領域116の進出は $5\mu\text{m}$ 程度の距離にとどまっており活性層（電流注入する領域）まで進出してはいなかった。

【0065】この結果、本実施形態では、活性層（電流注入する領域）から $5\mu\text{m}$ 以内の近傍に高転位密度領域116が存在している場合であっても、不純物濃度が低い（ 10^{18}cm^{-3} 未満）ことによる効果が顕著に得られて、転位の移動及び増殖を抑制することができる。また、従来から行われてきた活性層へのSi不純物添加を行わないこと、もしくは、サファイア露出領域幅を十分広くすることにより、高転位密度領域116から低転位密度領域104への転位の移動・増殖が抑制され、高温・高出力でのレーザ素子寿命が飛躍的に改善されることがわかる。

【0066】次に、本発明の第3実施形態について、図3を参照しながら説明する。図3は、第3実施形態における面発光型窒化物半導体レーザ素子の断面構造図である。

【0067】第3実施形態の半導体レーザ素子の構造を、その製造工程と共に説明する。まず、サファイア基板101上にGaN膜102をMOCVDにより成長する。その後、GaN膜102上に、ストライプ状の20周期ZrO₂/SiO₂膜（マスク）403を[1, -1, 0, 0]方向に形成し、その上にSiを添加したn型GaNをMOCVD成長することによって選択成長させ、マスク上に横方向成長した低転位密度のGaNを形成し、n型GaN-ELOG基板106を作製する。

【0068】ZrO₂/SiO₂膜は、誘電体多層膜反射鏡（DBR）の働きも兼ねている。この基板上にさらに引き続き、アンドープIn_{0.15}Ga_{0.85}N量子井戸層（厚さ3.5nm）とアンドープIn_{0.02}Ga_{0.98}N障壁層（厚さ10.5nm）からなる多重量子井戸活性層110、Mgドープp型Al_{0.4}Ga_{0.6}N/GaN40周期多層膜反射鏡（DBR）413、Mgドープp型GaN（厚さ0.05 μm ）からなるp型コンタクト層114を順に成長した後に、ドライエッチングなどにより図3に示すようなリッジ構造を形成し、最後にNiとAuからなるp電極105とTiとAlからなるn電極115を蒸着により作製する。

【0069】この面発光レーザでは、裏面（すなわちサファイア基板側）からレーザ光が出射される。比較のために、活性層の障壁層及び量子井戸層にSi不純物を $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 添加したレーザ素子及び活性層にSi不純物を $5\times$

10^{18}cm^{-3} 添加したレーザ素子も作製した。これらの面発光レーザ素子においても、上記実施形態と同様に活性層に不純物を添加しない素子で、高温・高出力動作での長寿命化が実現した。

【0070】なお、上記各実施形態では、窒化物半導体発光素子として半導体レーザに適用したが、他の半導体発光素子に採用しても構わない。例えば、LEDやSLD (Super Luminescent Diode)に用いてもよい。

【0071】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の窒化物半導体発光素子によれば、低転位密度領域の少なくとも一部に電流注入領域が形成され、量子井戸構造の活性層の不純物濃度が 10^{18}cm^{-3} 未満であるので、活性層における不純物濃度が低くオーグジュ再結合が軽減されると共に、高転位密度領域から低転位密度領域の電流注入領域への転位の増殖と移動を抑制することができ、高温・高出力動作でのレーザ素子等の寿命を飛躍的に長くすることができる。

【0072】また、本発明の窒化物半導体発光素子によれば、窒化物半導体が露出した基板表面にパターンニングされたマスク材料を形成した後に窒化物を選択成長させて作製され、マスク材料が、マスク幅 $25\mu\text{m}$ 以上でパターンニングされている、又は窒化物半導体層が形成された基板表面をエッチングにより加工して部分的に窒化物半導体層を除去した後に窒化物を成長させて作製され、エッチングによる加工が、幅 $25\mu\text{m}$ 以上の領域に施されているので、高温・高出力で高信頼性が得られる十分に広い低転位密度領域が確保され、高転位密度領域からの影響が大幅に抑制される。

【0073】したがって、本発明により、書き込み可能な光ディスク用光源として、実用可能な窒化物半導体レーザ等が実現できるようになり、産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る窒化物半導体発光素子の第1実施形態を示す窒化物半導体レーザ素子の断面図である。

【図2】本発明に係る窒化物半導体発光素子の第2実施形態を示す窒化物半導体レーザ素子の断面図である。

【図3】本発明に係る窒化物半導体発光素子の第3実施形態を示す窒化物半導体レーザ素子の断面図である。

【図4】本発明に係る窒化物半導体発光素子の従来例を示す窒化物半導体レーザ素子の断面図である。

【符号の説明】

- 101 サファイア基板
- 102 GaN膜
- 103 ストライプ状SiO₂膜（マスク）
- 104 低転位密度領域（ドット模様を付していない領域）
- 105 p電極
- 106 ELOG基板

(9)

特開 2003-78214

15

16

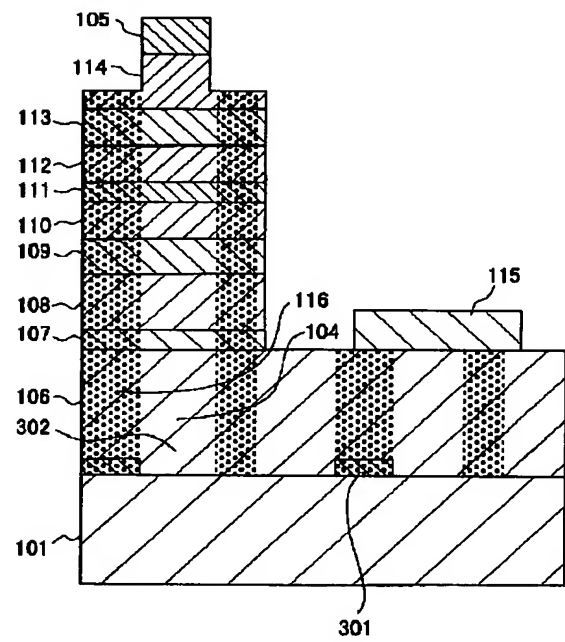
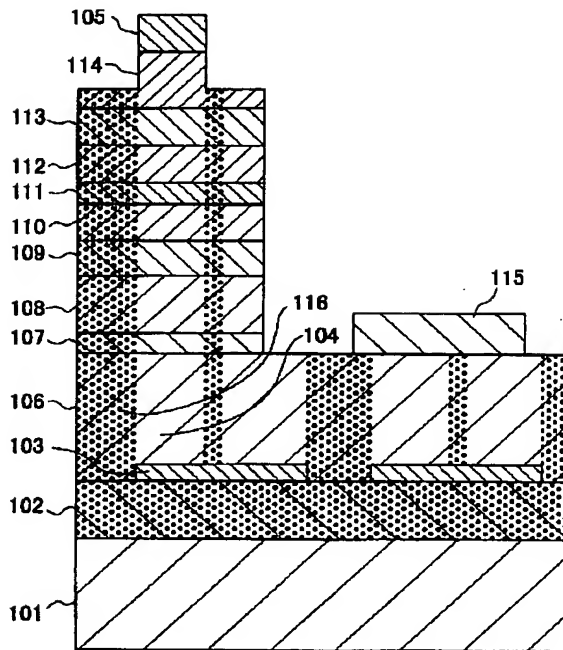
- 107 InGaN層
- 108 n型クラッド層
- 109 n型光閉じ込め層
- 110 アンダーブレイク層
- 111 キャップ層
- 112 p型光閉じ込め層
- 113 p型クラッド層
- 114 p型コンタクト層

- * 115 n電極
- 116 高転位密度領域 (ドット模様を付した領域)
- 210 Siドープ活性層
- 301 ストライプ状GaN
- 302 n型GaN
- 403 ストライプ状ZrO₂/SiO₂多層膜
- 413 p型AlGaIn/GaN多層膜反射鏡

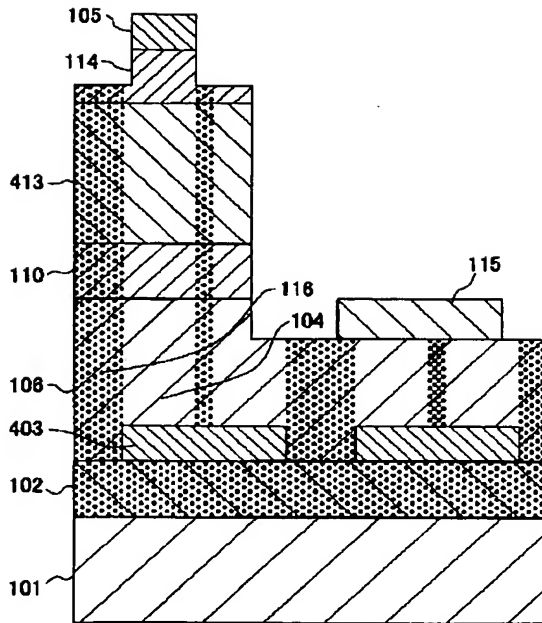
*

【図1】

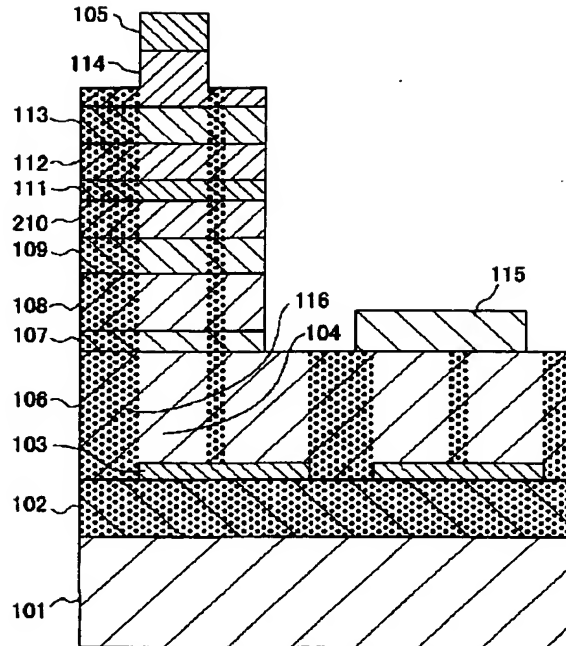
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 仁道 正明
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内

F ターム(参考) 5F073 AA13 AA45 AA74 BA05 CA07
CB05 DA05 DA35 EA28